

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/008855 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 43/32,  
43/50, 43/76 // (A01N 43/32, 43:76, 43:50)

76829 Godramstein (DE). HENNINGSEN, Michael  
[DE/DE]; Tulpenstr. 7, 67227 Frankenthal (DE). GOLD,  
Randall, Even [US/DE]; Birkenweg 3, 67283 Obrigheim  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006890

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juni 2003 (30.06.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

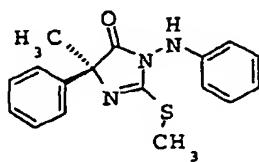
(30) Angaben zur Priorität:  
102 32 751.3 18. Juli 2002 (18.07.2002) DE

— mit internationalem Recherchenbericht

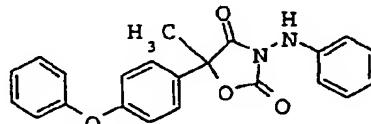
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Titel: FUNGICIDE MIXTURES

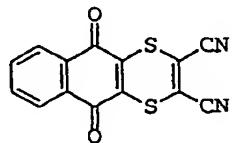
(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN



(Ia)



(Ib)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to fungicide mixtures containing A) a phenylhydrazide (I) selected from the compounds of formulae (Ia) and (Ib), and B) a synergistically active quantity of the compound of formula (II). The invention also relates to a method for controlling pathogenic fungi using mixtures of compounds (I) and (II), and to the use of compounds (I) and (II) for producing said mixtures.

WO 2004/008855 A1

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend A) ein Phenylhydrazid I ausgewählt aus den Verbindungen (Ia) und (Ib) und B) die Verbindung der Formel (II) einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

WO 2004/008855 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

WO 2004/008855

Fungizide Mischungen

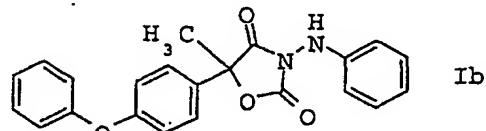
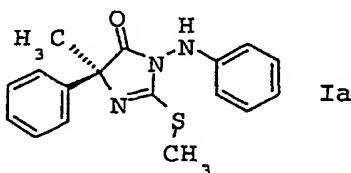
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

- A) ein Phenylhydrazid I ausgewählt aus den Verbindungen Ia und  
 10 Ib

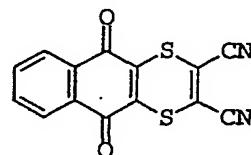
15



und

20

- B) die Verbindung der Formel II



II

25 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger 30 Mischungen, sowie diese enthaltende Mittel.

Die Verbindungen I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt:

Verbindung Nr.	common name	Literatur
Ia	Fenamidone	Proc. Br. Crop. Prot. Conf. - Pests Dis. 1998, Bd.1, S. 319
Ib	Famoxadone	Proc. Br. Crop. Prot. Conf. - Pests Dis. 1996, Bd.1, S. 21

40

Die Verbindung der Formel II (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in GB-A 857 383 beschrieben.

45

Die fungizide Aktivität der bekannten Verbindungen und insbesondere die Langzeitwirkung der Phenylhydrazide I lässt jedoch oftmals zu wünschen übrig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuhelpen und fungizide Mischungen bereitzustellen, die bei verringriger Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung, insbesondere Dauerwirkung, 5 gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen)..

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

Üblicherweise kommen Mischungen der Verbindung I mit einem Phenylhydrazid II zur Anwendung. Unter Umständen können sich jedoch 15 auch Mischungen der Verbindungen I und II mit weiteren Fungiziden als vorteilhaft erweisen.

Besonders bevorzugt wird die Verbindung Ia.

20 Die Verbindungen Ia und Ib sind wegen ihres basischen Charakters in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren 25 wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, und 30 Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyanatsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl 40 und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphohsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

45 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und

Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in 5 den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, 10 Spinnentiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II 15 zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Phycomyceten* und *Basidiomyceten*, aus.

20 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Kaffee, Obstpflanzen, Soja, Wein, Zierpflanzen, und einer Vielzahl von Samen.

25 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) 30 an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

35 Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

40 Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:10, vorzugsweise 10:1 bis 1:1, insbesondere 5:1 bis 1:1 angewandt.

- Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.
- 5 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen II bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 g/ha.
- 10 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.
- Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, er-  
15 folgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
- 20 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, ölichen oder sonstigen Suspensionen,  
25 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der  
30 erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.
- Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie  
35 Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.
- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von  
40 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der  
45 Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenylether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkyl-

arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylen-  
oxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-  
ether oder Polyoxypropylen = alkylether, Laurylalkoholpolyglyco-  
letheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methyl-  
5 cellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.  
10

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-  
granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder  
der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

15 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, 20 gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

30 Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge 35 der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:  
40

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
- 45 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5

Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;

- 5 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 10 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der 15 Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaage und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 20 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels 25 gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfon- 30 säure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.- 35 Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich 40 durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel 45 mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter

Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel: Dauerwirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 3 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inkuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Zur Auswertung wurden die visuell ermittelten Werte für den Prozentsatz befallener Blattflächen in Wirkungsgrad als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet.

25

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

30

$\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

$\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

35

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

40

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

45

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

5 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der  
unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den  
Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

- x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten  
10 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration  
a
- y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten  
15 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration  
b.

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	(88 % Befall)	0
2	Ia (Fenamidone)	6	94
		3	89
		1,5	93
		0,75	77
		0,375	66
3	Ib (Famoxadone)	6	89
		3	89
		1,5	83
		0,75	77
		0,375	0
4	II (Dithianon)	15	32
		7,5	20
		3,75	0

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	Ia + II 1,5 + 15 ppm 1 : 10	100	88
6	Ia + II 0,75 + 7,5 ppm 1 : 10	97	82

	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	7	Ia + II 0,375 + 3,75 ppm 1 : 10	100	66
	8	Ia + II 3 + 3,75 ppm 1 : 1,25	100	89
10	9	Ia + II 6 + 3,75 ppm 1,6 : 1	100	94
	10	Ib + II 1,5 + 15 ppm 1 : 10	100	88
15	11	Ib + II 0,75 + 7,5 ppm 1 : 10	94	82
	12	Ib + II 0,375 + 3,75 ppm 1 : 10	77	0
20	13	Ib + II 3 + 3,75 ppm 1 : 1,25	100	89
	14	Ib + II 6 + 3,75 ppm 1,6 : 1	100	89

\*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuchs geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

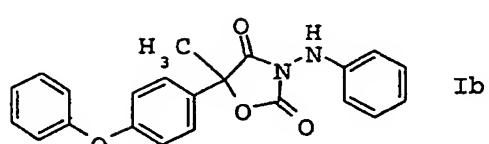
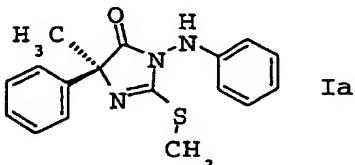
## Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

A) ein Phenylhydrazid I ausgewählt aus den Verbindungen Ia  
und Ib

10

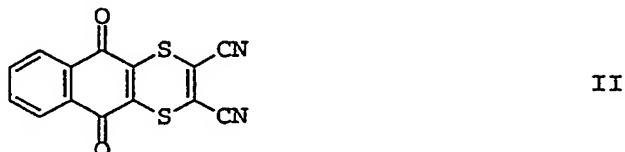


und

15

B) die Verbindung der Formel II

20



in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Phenyl-  
25 hydrazid II die Verbindung IIa gemäß Anspruch 1.3. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I  
zu der Verbindung II 10:1 bis 1:100 ist.

30

4. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen  
Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1.35 5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die  
von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,  
Materialien oder Räume einer Verbindung der Formel I und der  
Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.40 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizu-  
haltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder  
Räume mit 5 bis 2000 g/ha der Verbindung II gemäß Anspruch 1  
behandelt.

45

11

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 500 g/ha mindestens einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 5
8. Verwendung der Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/06890

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 A01N43/32 A01N43/50 A01N43/76 // (A01N43/32, 43:76, 43:50)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2 August 2000 (2000-08-02) the whole document	
A	EP 0 236 689 A (CELAMERCK GMBH & CO KG) 16 September 1987 (1987-09-16) the whole document	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/06890

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1023834	A	02-08-2000	US	6346535 B1		12-02-2002
			EP	1023834 A1		02-08-2000
			US	2002099062 A1		25-07-2002
			US	2002099063 A1		25-07-2002
EP 0236689	A	16-09-1987	DE	3602311 A1		30-07-1987
			DE	3602317 A1		30-07-1987
			DE	3602318 A1		30-07-1987
			AU	596635 B2		10-05-1990
			AU	6800887 A		30-07-1987
			CA	1314809 C		23-03-1993
			EP	0236689 A2		16-09-1987
			HU	45180 A2		28-06-1988
			IL	81386 A		01-12-1992
			NZ	219060 A		26-02-1990
			PL	263829 A1		26-05-1988
			JP	62201802 A		05-09-1987
			ZA	8700550 A		26-10-1988

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/06890

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A01N43/32 A01N43/50 A01N43/76 // (A01N43/32, 43:76, 43:50)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 023 834 A (AMERICAN CYANAMID CO) 2. August 2000 (2000-08-02) das ganze Dokument	
A	EP 0 236 689 A (CELAMERCK GMBH & CO KG) 16. September 1987 (1987-09-16) das ganze Dokument	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
21. August 2003	01/09/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bertrand, F

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1023834	A	02-08-2000	US 6346535 B1	12-02-2002
			EP 1023834 A1	02-08-2000
			US 2002099062 A1	25-07-2002
			US 2002099063 A1	25-07-2002
EP 0236689	A	16-09-1987	DE 3602311 A1	30-07-1987
			DE 3602317 A1	30-07-1987
			DE 3602318 A1	30-07-1987
			AU 596635 B2	10-05-1990
			AU 6800887 A	30-07-1987
			CA 1314809 C	23-03-1993
			EP 0236689 A2	16-09-1987
			HU 45180 A2	28-06-1988
			IL 81386 A	01-12-1992
			NZ 219060 A	26-02-1990
			PL 263829 A1	26-05-1988
			JP 62201802 A	05-09-1987
			ZA 8700550 A	26-10-1988

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**